



立方晶スピネルフェライトの化学状態

久松 美佑, 小杉 静花, 藤枝 俊, 清野 智史, 中川 貴
大阪大学

キーワード : スピネルフェライト, 磁歪材料, ヤーン・テラー効果, 結晶構造, 価数

1. 背景と研究目的

立方晶スピネル構造のコバルトフェライト(CoFe_2O_4)は、八面体サイトに配位する2価のCoの残留軌道角運動量に起因して、室温で比較的大きな磁歪を示す。近年、我々は CoFe_2O_4 のCoをCuで部分置換した立方晶 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ が、 CoFe_2O_4 よりも大きな磁歪を示すことを見出した¹⁾。2価のCuが八面体サイトに配位すると、ヤーン・テラー効果により八面体サイトが歪むことが報告されている²⁾。 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の大きな磁歪と、 Co^{2+} の残留軌道角運動量および Cu^{2+} のヤーン・テラー効果との関係に興味を持たれる。本実験では、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の金属元素の価数を明らかにするためにX線吸収分光測定を行った。

2. 実験内容

出発材料 (CoO 、 Cu_2O および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を混合した後、大気中において 950°C で熱処理を施して、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の試料を作製した。実験室での粉末X線回折測定により、試料は $x \leq 0.6$ で立方晶、 $0.8 \leq x$ で正方晶であることを確認した。あいちシンクロトロン光センターのBL5S1を利用し、Co-KおよびCu-K吸収端のX線吸収分光測定を透過法で行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に $x = 0.5$ における(a)Co-Kおよび(b)Cu-K吸収端近傍のXANES スペクトルを示す。 $x = 0.5$ のCo-K吸収端は、比較のために示したCoおよび CoO(OH) の吸収端の間のエネルギーであり、 CoO の吸収端と同程度のエネルギーに位置する。また、Cu-K吸収端は、Cuおよび Cu_2O の吸収端よりも高エネルギー側で、 CuO の吸収端と同程度のエネルギーに位置する。つまり、立方晶 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ において、CoおよびCuは2価の状態が存在していることが示された。

4. 参考文献

- 1) S. Kosugi, M. Hisamatsu, Y. Ohishi, H. Muta, S. Seino, T. Nakagawa, S. Fujieda., *Mater. Trans.*, **64** (2023) 2014-2017.
- 2) J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites.*, Eindhoven, The Netherlands: Philips Technical Library, 1959.

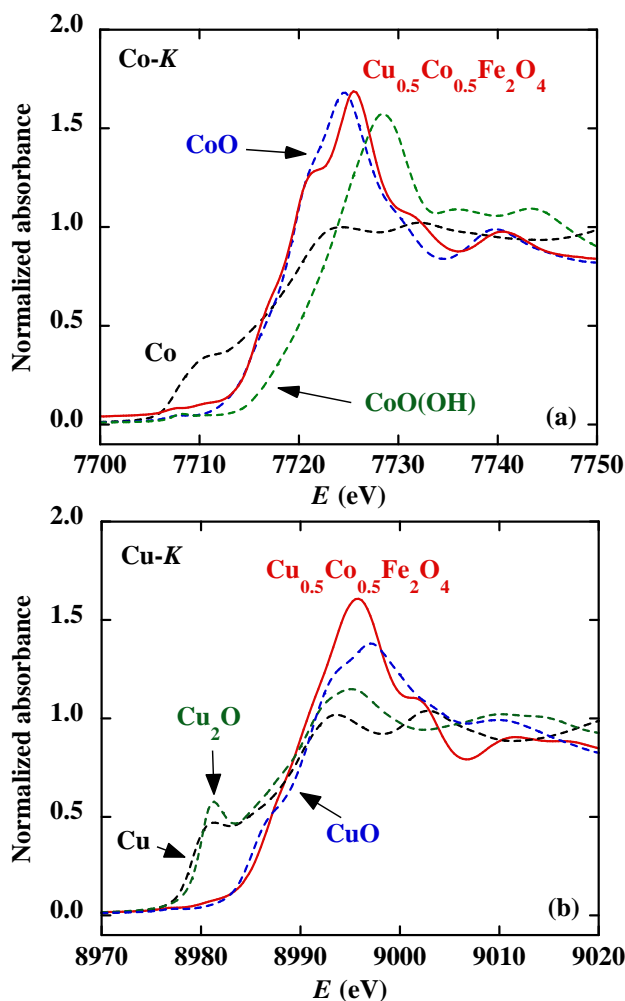


Fig. 1 $x = 0.5$ の(a) Cu-K および(b) Co-K 吸収端近傍の XANES スペクトル